

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-097773

(43)Date of publication of application : 10.04.2001

(51)Int.Cl.

C04B 35/49  
H01G 4/12  
// H01B 3/12

(21)Application number : 11-280189

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 30.09.1999

(72)Inventor : FUJII MARI  
NAKANO YUKIE  
HIBI TAKAKO

## (54) METHOD FOR PRODUCING DIELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING ELECTRONIC PART

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing a dielectric porcelain composition which can be sintered at a temperature of  $\leq 1,250^{\circ}\text{C}$  in a non-oxidizing atmosphere, is not converted into a semi-conductor, has a high dielectric constant and high insulating resistance, and is small in dielectric loss, and to provide an electronic part using the composition.

**SOLUTION:** This method for producing a dielectric porcelain composition has a process for producing a main component containing a dielectric oxide having a composition represented by  $[\text{Ba}(1-x)\text{Ca}_x\text{O}]\text{A}(\text{Ti}(1-y)\text{Zr}_y)\text{BO}_2$ , a process for producing a subsidiary component containing one or more substances selected from the oxides of Sr, Y, Gd, Tb, Dy, V, Mo, Zn, Dd, Ti, Sn, W, Mn, Si and P, and a process for adding  $(\text{Ba}_z\text{Ca}(1-z))\text{SiO}_3$  [provided that  $(z)=0$  to 1] to the main component and/or the subsidiary component so that the subsidiary component is contained in an amount of 0.001 to 5 mol.% in terms of the oxides on the basis of the total amount of the composition and so that the symbols A, B, (x), and (y) have the relations:  $0.990 \leq \text{A/B} < 1.000$ ,  $0.01 \leq (x) \leq 0.25$ , and  $0.1 \leq (y) \leq 0.3$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2001-97773

(P 2001-97773A)

(43) 公開日 平成13年4月10日 (2001. 4. 10)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 4 B 35/49		H 0 1 G 4/12 3 5 8	4G031
H 0 1 G 4/12	3 5 8	H 0 1 B 3/12 3 0 3	5E001
// H 0 1 B 3/12	3 0 3	C 0 4 B 35/49	Z 5G303

審査請求 未請求 請求項の数 6

O L

(全 1 1 頁)

(21) 出願番号 特願平11-280189

(22) 出願日 平成11年9月30日 (1999. 9. 30)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社  
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 藤井 真理

東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティー  
ディーケイ株式会社内

(72) 発明者 中野 幸恵

東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティー  
ディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100097180

弁理士 前田 均 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 誘電体磁器組成物の製造方法および電子部品の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 非酸化性雰囲気で1250℃以下の温度での焼成が可能で、半導体化せず、誘電率および絶縁抵抗が高く、誘電損失が小さい誘電体磁器組成物の製法と、該組成物を用いた電子部品を提供する。

【解決手段】  $\{ \{ \text{Ba}_{(1-x)} \text{Ca}_x \} \text{O} \}$   
 $\wedge (\text{Ti}_{(1-y)} \text{Zr}_y) \text{B} \text{O}_2$  で示される組成の誘電体酸化物を含む主成分の作製工程と、Sr, Y, Gd, Tb, Dy, V, Mo, Zn, Cd, Ti, Sn, W, Mn, SiおよびPの酸化物から選ばれる1種類以上を含む副成分の作製工程と、副成分が、物全体に対して、酸化物換算で、0.001~5モル%含まれ、A, B, x, yが、 $0.990 \leq A/B < 1.000$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.25$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.3$ の関係となるように、主成分および/または副成分に、 $(\text{Ba}_z \text{Ca}_{(1-z)}) \text{SiO}_3$  (ただし、 $Z=0 \sim 1$ ) を添加する工程とを有する誘電体磁器組成物の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $\{ \{ \text{Ba}_{(1-x)} \text{Ca}_x \} \text{O} \} \wedge (\text{Ti}_{(1-y)} \text{Zr}_y)_B \text{O}_2$  で示される組成の誘電体酸化物を含む主成分を作製する工程と、  
 $\text{Sr}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Si}$  および  $\text{P}$  の酸化物および／または焼成後にこれらの酸化物になる化合物から選ばれる 1 種類以上を含む副成分を作製する工程と、  
 前記副成分が、組成物全体に対して、酸化物換算で、  
 0.001～5モル%含まれ、前記主成分を示す式中の 10  
 組成比を示す記号  $A$ ,  $B$ ,  $x$ ,  $y$  が、  
 $0.990 \leq A/B < 1.000$ 、  
 $0.01 \leq x \leq 0.25$ 、  
 $0.1 \leq y \leq 0.3$  の関係となるように、前記主成分および／または副成分に、 $(\text{Ba}_z \text{Ca}_{(1-z)}) \text{SiO}_3$  (ただし、 $Z=0 \sim 1$ ) を添加する工程とを有する誘電体磁器組成物の製造方法。

【請求項 2】 前記主成分および／または副成分に、前記  $(\text{Ba}_z \text{Ca}_{(1-z)}) \text{SiO}_3$  を、組成物全体に対して 0.01～3重量%の割合で添加すること 20  
 を特徴とする請求項 1 に記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

【請求項 3】  $\{ \{ \text{Ba}_{(1-x)} \text{Ca}_x \} \text{O} \} \wedge (\text{Ti}_{(1-y)} \text{Zr}_y)_B \text{O}_2$  で示される組成の誘電体酸化物を含む主成分を作製する工程と、  
 $\text{Sr}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Si}$  および  $\text{P}$  の酸化物および／または焼成後にこれらの酸化物になる化合物から選ばれる 1 種類以上を含む副成分を作製する工程と、  
 前記副成分が、組成物全体に対して、酸化物換算で、 30  
 0.001～5モル%含まれ、前記主成分を示す式中の組成比を示す記号  $A$ ,  $B$ ,  $x$ ,  $y$  が、  
 $0.990 \leq A/B < 1.000$ 、  
 $0.01 \leq x \leq 0.25$ 、  
 $0.1 \leq y \leq 0.3$  の関係となるように、前記主成分および／または副成分に、 $(\text{Ba}_z \text{Ca}_{(1-z)}) \text{SiO}_3$  (ただし、 $Z=0 \sim 1$ ) を添加する工程と、  
 前記主成分および副成分を混合して得られた粉体を用いて誘電体ペーストを作製する工程と、  
 内部電極用ペーストを作製する工程と、 40  
 前記誘電体ペーストおよび内部電極用ペーストを交互に積層して積層体を得る工程と、  
 前記積層体を焼成する工程とを有する電子部品の製造方法。

【請求項 4】 前記主成分および／または副成分に、前記  $(\text{Ba}_z \text{Ca}_{(1-z)}) \text{SiO}_3$  を、組成物全体に対して 0.01～3重量%の割合で添加すること  
 を特徴とする請求項 3 に記載の電子部品の製造方法。

【請求項 5】 前記積層体を、1250℃以下の温度で 50  
 焼成することを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の電

子部品の製造方法。

【請求項 6】 前記内部電極用ペーストとして、ニッケルまたはニッケル合金が用いられる請求項 3～5 のいずれかに記載の電子部品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、たとえば積層型セラミックコンデンサなどの電子部品の誘電体層として用いられる誘電体磁器組成物を製造する方法と、電子部品の製造方法とに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、積層型セラミックコンデンサは、所定の誘電体磁器組成物からなるグリーンシート上に導電ペーストを印刷し、該導電ペーストを印刷した複数枚のグリーンシートを積層し、グリーンシートと内部電極とを一体的に焼成し、形成されている。そして、従来、卑金属を内部電極として用いることができる非還元性誘電体磁器組成物として、例えば、セラミックスコンデンサで高容量材料の特開平 5-86679 号で開示される 20  
 ようなものが知られている。

【0003】この公報に開示される誘電体磁器組成物は、 $\{ \{ \text{Ba}_{(1-x)} \text{Ca}_x \text{Sr}_y \} \text{O} \} \wedge (\text{Ti}_{(1-z)} \text{Zr}_z)_B \text{O}_2$  にて示される誘電体酸化物を主成分とする。ただし、 $1.000 \leq A/B < 1.020$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.25$ 、 $0 \leq y \leq 0.05$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.20$  である。

【0004】しかしながら、この誘電体磁器組成物では、焼成時に発生する誘電体材料の還元反応を抑えることができるものの、焼成に 1220℃以上の高い焼成温度が必要であり、高い温度での焼成により内部電極の太りや途切れが多く発生し易いという課題を持つ。また、積層型コンデンサの内部電極として  $\text{Ni}$  を用いた場合、 $\text{Ni}$  粒子が凝集反応を示し、安定した電極形成が困難である。また、この誘電体磁器組成物では、主成分中の  $A/B$  が 1 以上であり、低温焼成が困難であるという課題を有する。

【0005】また、近年、低温焼成が可能な誘電体磁器組成物として、特開平 10-279353 号公報、特公平 6-14496 号公報、および特開平 4-36755 9 号公報に開示されるようなものが知られている。特公平 6-14496 号公報には、 $\{ \{ \text{Ba}_{(1-x)} \text{Ca}_x \} \text{O} \}_m (\text{Ti}_{(1-y-z)} \text{Zr}_y \text{R}_z)_B \text{O}_{2-z/2}$  にて表される主成分と、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  および  $\text{MO}$  ( $\text{MO}$  は  $\text{BaO}$  等) からなる添加成分との混合物を焼成してなる誘電体磁器組成物が開示されている。ただし、主成分中の  $\text{R}$  は  $\text{Y}$  等の希土類元素であり、 $1.00 \leq m \leq 1.04$  である。

【0006】この公報には、主成分を 1200℃で仮焼きし、添加成分を 1000℃で仮焼き、主成分と添加成分の仮焼粉末とを混合し、この混合粉末でスラリーを形

成し、所定形状に成形し、1150℃で焼成することにより焼結体を得られることが開示してある。

【0007】また、特開平4-367559号公報には、 $(Ba_{(1-x)}Ca_x)_m(Ti_{(1-y)}Zr_y)_nO_3 + aM1 + bM2 + cM3$ にて表される磁器組成物が開示されている。ただし、M1はMn等の化合物、M2はSiの化合物、M3はYの化合物である。

【0008】この公報には、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $Y_2O_3$ 等の粉末を混合し、この粉末を1050~1240℃で仮焼し、この仮焼粉末を用いて成形体を作製し、1300~1400℃で焼成することにより焼結体を得られることが開示されている。これらの誘電体磁器組成物では、還元性雰囲気中で焼成しても磁器が還元されず、焼成温度を1150℃以下とすることができ、低温焼成が可能である。

【0009】また、特開平10-279353号公報には、 $\{ (Ba_{(1-x)}Ca_x)O \}_A (Ti_{(1-y)}Zr_y)_B O_2$ を主成分とし、Y、Li、BまたはSiの酸化物を副成分として含む誘電体磁器組成物が開示されている。ただし、 $0.990 \leq A/B < 1.02$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.10$ 、 $0.15 \leq y \leq 0.25$ である。しかしながら、この公報に示す誘電体磁器組成物では、組成物中にLiを含んでいることから、焼成中にLiが蒸発し、炉を汚染してしまい、組成物の組成に大きな影響を与えてしまい、結果として得られる焼結体の電気特性が悪化するという課題がある。

【0010】また、特開平11-130531号公報には、 $\{ (Ba_{(1-x)}Ca_x)O \}_A (Ti_{(1-y)}Zr_y)_B O_3$ を主成分とし、Y、Si、BaおよびCaの酸化物を副成分として含む誘電体磁器組成物が開示されている。ただし、 $0.98 \leq A/B < 1.01$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.10$ 、 $0.15 \leq y \leq 0.25$ である。しかしながら、この公報に示す誘電体磁器組成物では、薄層化の点で問題があると共に、焼成温度が高いなどの課題があった。

【0011】積層型セラミックチップコンデンサは、通常、内部電極用のペーストと、誘電体層用のペーストとをシート法や印刷法等により積層し、一体同時焼成して製造される。内部電極には、一般に、PdやPd合金が用いられているが、Pdは高価であるため、比較的安価なNiやNi合金が使用されつつある。ところで、内部電極をNiやNi合金で形成する場合は、大気中で焼成を行うと電極が酸化してしまう。

【0012】このため、一般に、脱バインダ後は、NiとNiOの平衡酸素分圧よりも低い酸素分圧で焼成を行っている。この場合、誘電体材料の緻密化を図るため、通常、焼結助剤として $SiO_2$ が加えられる。また、誘電体層の還元による絶縁抵抗の低下等を防止するた

め、Mnの添加や、Ca置換等も行われている。

【0013】しかし、NiやNi合金製の内部電極を有する積層型チップコンデンサは、大気中で焼成して製造されるPd製の内部電極を有する積層型チップコンデンサに比べて、絶縁抵抗の寿命が圧倒的に短く、信頼性が低いという問題がある。

【0014】ところが、この問題は、本発明者等により提案された、ある特定の組成を有する誘電体酸化物を主成分として含有し、Y、Gd、Tb、Dy、Zr、V、Mo、Zn、Cd、Ti、SnおよびPの酸化物および／または焼成後にこれらの酸化物になる化合物から選ばれる1種類以上を特定量添加した誘電体材料と、NiまたはNi合金の内部電極材料とを積層して焼成した積層型セラミックチップコンデンサにより、ほぼ解決することができた(特開平3-133116号公報)。すなわち、この公報に示すように、Y等を副成分として添加すれば、従来の無添加の誘電体材料を持つチップコンデンサに比べ、寿命が約2~10倍に増大し、ある程度優れた信頼性が得られることが判明した。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のような組成の誘電体層を備える積層型セラミックチップコンデンサにおいては、1400℃未満では緻密化しないという問題があり、そこで従来では、焼結助剤として $SiO_2$ を用いて、上記磁器組成物の低温化焼成を可能としていた。

【0016】しかしながら、従来のように、主成分( $A/B < 1$ )に対して、焼結助剤として $SiO_2$ を用いたのでは、焼成後の誘電体層が半導体化しやすいと言う課題があり、コンデンサ用誘電体層としての電気特性が得られにくいと言う課題を有する。

【0017】本発明の目的は、非酸化性雰囲気中で1250℃以下の温度での焼成が可能であるにもかかわらず、半導体化せず、誘電率および絶縁抵抗が高く、誘電損失が小さい誘電体磁器組成物を製造するための方法と、その誘電体磁器組成物を用いた電子部品の製造方法を提供することである。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明の発明者等は、積層型セラミックチップコンデンサなどの電子部品の誘電体層として用いられる誘電体磁器組成物において、Y等添加の誘電体磁器組成物に比べ、更に低温での焼成を可能にし、より一層に信頼性を向上させ、しかも、この高信頼性化により、誘電体層を10μm以下の薄層化を可能とする誘電体磁器組成物の製造方法について鋭意検討した結果、誘電体磁器組成物の組成比が特定範囲となるように、組成物中に $(Ba_zCa_{(1-z)})SiO_3$ を後添加することで、本発明の目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0019】すなわち、本発明に係る誘電体磁器組成物

の製造方法は、 $\{ \{ \text{Ba}_{(1-x)} \text{Ca}_x \} \text{O} \} \wedge (\text{Ti}_{(1-y)} \text{Zr}_y) \text{BO}_2$  で示される組成の誘電体酸化物を含む主成分を作製する工程と、Sr, Y, Gd, Tb, Dy, V, Mo, Zn, Cd, Ti, Sn, W, Mn, SiおよびPの酸化物および／または焼成後にこれらの酸化物になる化合物から選ばれる1種類以上を含む副成分を作製する工程と、前記副成分が、組成物全体に対して、酸化物換算で、0.001～5モル%含まれ、前記主成分を示す式中の組成比を示す記号A, B, x, yが、 $0.990 \leq A/B < 1.000$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.25$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.3$ の関係となるように、前記主成分および／または副成分に、 $(\text{Ba}_z \text{Ca}_{(1-z)}) \text{SiO}_3$  (ただし、 $Z=0 \sim 1$ ) を添加する工程とを有する。

【0020】また、本発明に係る電子部品の製造方法は、 $\{ \{ \text{Ba}_{(1-x)} \text{Ca}_x \} \text{O} \} \wedge (\text{Ti}_{(1-y)} \text{Zr}_y) \text{BO}_2$  で示される組成の誘電体酸化物を含む主成分を作製する工程と、Sr, Y, Gd, Tb, Dy, V, Mo, Zn, Cd, Ti, Sn, W, Mn, SiおよびPの酸化物および／または焼成後にこれらの酸化物になる化合物から選ばれる1種類以上を含む副成分を作製する工程と、前記副成分が、組成物全体に対して、酸化物換算で、0.001～5モル%含まれ、前記主成分を示す式中の組成比を示す記号A, B, x, yが、 $0.990 \leq A/B < 1.000$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.25$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.3$ の関係となるように、前記主成分および／または副成分に、 $(\text{Ba}_z \text{Ca}_{(1-z)}) \text{SiO}_3$  (ただし、 $Z=0 \sim 1$ ) を添加する工程と、前記主成分および副成分を混合して得られた粉体を用いて誘電体ペーストを作製する工程と、内部電極用ペーストを作製する工程と、前記誘電体ペーストおよび内部電極用ペーストを交互に積層して積層体を得る工程と、前記積層体を焼成する工程とを有する。

【0021】好ましくは、前記主成分および／または副成分に、前記 $(\text{Ba}_z \text{Ca}_{(1-z)}) \text{SiO}_3$  を、組成物全体に対して0.01～3重量%の割合で添加する。

【0022】好ましくは、前記積層体を、1250℃以下の温度で焼成する。

【0023】好ましくは、前記内部電極用ペーストとして、ニッケルまたはニッケル合金が用いられる。

【0024】

【作用】 $\{ \{ \text{Ba}_{(1-x)} \text{Ca}_x \} \text{O} \} \wedge (\text{Ti}_{(1-y)} \text{Zr}_y) \text{BO}_2$  で示される組成の誘電体酸化物を主成分として含む誘電体磁器組成物において、 $A/B < 1.000$ の場合には、焼成後に半導体化し易いという課題を有する。

【0025】しかしながら、本発明では、前述した主成分の組成比となるように、前記主成分および／または副

成分に、 $(\text{Ba}_z \text{Ca}_{(1-z)}) \text{SiO}_3$  (ただし、 $Z=0 \sim 1$ ) を添加した後に、焼成工程を行うため、低温で焼成しても、半導体化を防止することができる。

【0026】すなわち、本発明に係る誘電体磁器組成物の製造方法では、誘電体磁器組成物を1250℃以下の低温で焼成することができると共に、得られる誘電体層の比誘電率、誘電損失、破壊電圧および絶縁抵抗が向上する。したがって、その誘電体磁器組成物を用いて製造される積層型セラミックコンデンサなどの電子部品の電気特性が向上する。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。図1は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの要部断面図である。

【0028】積層セラミックコンデンサ

図1に示すように、本発明の一実施形態に係る電子部品としての積層セラミックコンデンサ1は、誘電体層2と内部電極層3とが交互に積層された構成のコンデンサ素子本体10を有する。このコンデンサ素子本体10の両端部には、素子本体10の内部で交互に配置された内部電極層3と各々導通する一対の外部電極4が形成してある。コンデンサ素子本体10の形状に特に制限はないが、通常、直方体状とされる。また、その寸法にも特に制限はなく、用途に応じて適当な寸法とすればよいが、通常、 $(0.6 \sim 5.6 \text{ mm}) \times (0.3 \sim 5.0 \text{ mm}) \times (0.3 \sim 1.9 \text{ mm})$  程度である。

【0029】内部電極層3は、各端面がコンデンサ素子本体10の対向する2端部の表面に交互に露出するように積層してある。一対の外部電極4は、コンデンサ素子本体10の両端部に形成され、交互に配置された内部電極層3の露出端面に接続されて、コンデンサ回路を構成する。

【0030】誘電体層2

誘電体層2は、本発明の誘電体磁器組成物を含有する。本発明の誘電体磁器組成物は、 $\{ \{ \text{Ba}_{(1-x)} \text{Ca}_x \} \text{O} \} \wedge (\text{Ti}_{(1-y)} \text{Zr}_y) \text{BO}_2$  で表される組成の誘電体酸化物を含む主成分と、Sr, Y, Gd, Tb, Dy, V, Mo, Zn, Cd, Ti, Sn, W, Mn, SiおよびPの酸化物から選ばれる1種類以上、好ましくは3種類以上を含む副成分とを有する。本発明において、酸素(O)量は、上記式の化学量論組成から若干偏倚してもよい。

【0031】上記式中、xは、0.01以上0.25以下、好ましくは0.05以上0.10以下である。また、yは、0.1以上0.3以下、好ましくは0.1以上0.2以下である。また、A/Bは、0.990以上1.000未満、好ましくは0.995以上0.999以下である。

【0032】この組成において、xはCa原子数を表す

が、このCaは、主に焼結安定性として作用するとともに、絶縁抵抗値を向上させる元素として作用するものである。xが0.01未満になると、焼成温度が1250℃以上となり絶縁抵抗値が $1 \times 10^7 \Omega$ を下回ることになり、また、xが0.25を超えると、比誘電率が6000を下回り、いずれの場合でも、積層セラミックコンデンサとしての基本特性が低下する。従って、xの値は、 $0.01 \leq x \leq 0.25$ の範囲が望ましい。

【0033】前記組成式において、yはZrの原子数を表すが、このZrは、主にキュリー点を低温側に移動させるシフターとして作用するものである。yが0.1未満となると誘電損失が15%を超えてしまい、また、yが0.3を超えると比誘電率が6000を下回り、いずれの場合でも積層セラミックコンデンサとしての基本特性が低下する。従って、yの値は $0.1 \leq y \leq 0.3$ の範囲が望ましい。

【0034】前記組成式において、A/Bが0.99未満になると、焼成時に誘電体層の異常粒成長が生じると共に、絶縁抵抗値が $1 \times 10^7 \Omega$ 未満となってしまう、また、A/Bが1.00を超えると焼結性が低下し、緻密な焼結体が得られない。従って、 $0.99 \leq A/B < 1.00$ の範囲が好ましい。

【0035】本発明では、上述した関係となるように、前記主成分および/または副成分に、 $(Ba_z Ca_{(1-z)}) SiO_3$  (ただし、 $Z=0 \sim 1$ ) を添加することにより、主成分のA/B<1の範囲での誘電特性を劣化させることなく低温焼成が可能となり、誘電体層を薄層化した場合の信頼性不良を低減することができ、長寿命化を図ることができる。

【0036】本発明では、副成分が組成物の全体に対して0.001モル%未満となると、焼結性が低下し、緻密な焼結体が得られない。また、5モル%を超えると、絶縁抵抗値が $1 \times 10^7 \Omega$ を下回ることになり、積層セラミックコンデンサとしての基本特性を満足することができない。この副成分は、Sr, Y, Gd, Tb, Dy, V, Mo, Zn, Cd, Ti, Sn, W, Mn, SiおよびPの酸化物および/または焼成後にこれらの酸化物になる化合物から選ばれる1種類以上、好ましくは3種類以上含む。この副成分は、組成物全体に対して、酸化物換算で、0.001～5モル%含まれる。このような副成分を上記モル%範囲で含ませることにより、組成物を焼成して得られる誘電体層を持つセラミックコンデンサの高温負荷寿命が向上する。

【0037】好ましくは、副成分として、マンガンの酸化物および/または焼成により酸化物になる化合物を、酸化物(MnO)換算で0.03～2モル%、好ましくは0.2～1.3モル%、より好ましくは0.2～0.4モル%、イットリウムの酸化物および/または焼成により酸化物になる化合物を、酸化物( $Y_2 O_3$ )換算で、0.05～0.5モル%、好ましくは0.08～

0.45モル%、より好ましくは0.2～0.4モル%、バナジウムの酸化物および/または焼成により酸化物になる化合物を、酸化物( $V_2 O_5$ )換算で、0.005～0.5モル%、好ましくは0.01～0.1モル%、タングステンの酸化物および/または焼成により酸化物になる化合物を、酸化物( $WO_3$ )換算で、0.005～0.3モル%、好ましくは0.01～0.2モル%、より好ましくは0.01～0.1モル%程度含有する。このような副成分を上記範囲で含有させることにより、特に低温での焼結性が向上する。また、上記の副成分以外に、Ni酸化物、Nb酸化物、Mg酸化物、Co酸化物、Hf酸化物等が、副成分の合計として、0.5重量%程度以下含有されてもよい。

【0038】また、本発明に係る誘電体磁器組成物では、前記主成分および/または副成分に、 $(Ba_z Ca_{(1-z)}) SiO_3$  を、組成物全体に対して、好ましくは0.01～3重量%、さらに好ましくは0.01～1重量%の割合で添加する。この添加量が少なすぎると、半導体化し易くなる傾向にあり、添加量が多すぎると、絶縁抵抗が低下する傾向にある。

【0039】本発明では、上記の副成分は、予め、500～1000℃で仮焼きした後、主成分中に後添加する方法が、低温焼成には望ましく、この副成分と $(Ba_z Ca_{(1-z)}) SiO_3$  とを、主成分中に後添加する方法が、低温焼成にはさらに望ましい。

【0040】なお、図1に示す誘電体層2の積層数や厚み等の諸条件は、目的や用途に応じ適宜決定すればよい。また、誘電体層2は、グレインと1%以下の粒界相とで構成され、誘電体層2のグレインの平均粒子径は、1～5 $\mu m$ 程度あることが好ましい。

【0041】この粒界相は、通常、誘電体材料あるいは内部電極材料を構成する材質の酸化物や、別途添加された材質の酸化物、さらには工程中に不純物として混入する材質の酸化物を成分とし、通常ガラスないしガラス質で構成されている。

#### 【0042】内部電極層3

内部電極層3に含有される導電材は特に限定されないが、誘電体層2の構成材料が耐還元性を有するため、卑金属を用いることができる。導電材として用いる卑金属としては、NiまたはNi合金が好ましい。Ni合金としては、Mn, Cr, CoおよびAlから選択される1種以上の元素とNiとの合金が好ましく、合金中のNi含有量は95重量%以上であることが好ましい。なお、NiまたはNi合金中には、P, Fe, Mg等の各種微量成分が0.1重量%程度以下含まれていてもよい。内部電極層の厚さは用途等に応じて適宜決定すればよいが、通常、0.5～5 $\mu m$ 、特に1～2.5 $\mu m$ 程度であることが好ましい。

#### 【0043】外部電極4

外部電極4に含有される導電材は特に限定されないが、

通常、CuやCu合金あるいはNiやNi合金等を用いる。なお、AgやAg-Pd合金等も、もちろん使用可能である。なお、本実施形態では、安価なNi、Cuや、これらの合金を用いる。外部電極の厚さは用途等に応じて適宜決定されればよいが、通常、10～50μm程度であることが好ましい。

#### 【0044】積層セラミックコンデンサの製造方法

本発明の誘電体磁器組成物を用いた積層セラミックコンデンサは、従来の積層セラミックコンデンサと同様に、ペーストを用いた通常の印刷法やシート法によりグリーンチップを作製し、これを焼成した後、外部電極を印刷または転写して焼成することにより製造される。以下、製造方法について具体的に説明する。

【0045】誘電体層用ペーストは、誘電体原料と有機ビヒクルとを混練した有機系の塗料であってもよく、水系の塗料であってもよい。

【0046】誘電体原料には、前述した本発明に係る誘電体磁器組成物の組成に応じ、主成分を構成する原料と、副成分を構成する原料と、主成分の一部を含む焼結助剤を構成する原料とが用いられる。主成分を構成する原料としては、Ti、Ba、Sr、Ca、Zrの酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物が用いられる。副成分を構成する原料としては、Sr、Y、Gd、Tb、Dy、V、Mo、Zn、Cd、Ti、Sn、W、Mn、SiおよびPの酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物から選ばれる1種類以上、好ましくは3種類以上の単一酸化物または複合酸化物が用いられる。主成分の一部を含み焼結助剤を構成する原料としては、Ba、Ca、Siの酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物が用いられる。焼成により酸化物になる化合物としては、例えば炭酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩、有機金属化合物等が例示される。もちろん、酸化物と、焼成により酸化物になる化合物とを併用してもよい。

【0047】これらの原料粉末は、通常、平均粒子径0.0005～5μm程度のものが用いられる。このような原料粉末から誘電体材料を得るには例えば下記のようにすればよい。

【0048】まず、主成分の出発原料を準備する。主成分の出発原料は、たとえばゾルゲル合成により生成された $\{(Ba_{(1-x)}Ca_x)O\}_A(Ti_{(1-y)}Zr_y)_B O_2$ の粉末である。出発原料における式中の組成比を示す記号A、B、x、yは、必ずしも、 $0.990 \leq A/B < 1.000$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.25$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.3$ の関係にある必要はない。なぜなら、後工程において添加される $(Ba_zCa_{(1-z)})SiO_3$ により、最終的に得られる誘電体磁器組成物の組成比が調整されるからである。

【0049】次に、副成分を準備する。副成分は、S

r、Y、Gd、Tb、Dy、V、Mo、Zn、Cd、Ti、Sn、W、Mn、SiおよびPの酸化物および／または焼成後にこれらの酸化物になる化合物から選ばれる1種類以上、好ましくは3種類以上である。

【0050】上記出発原料および／または副成分に添加される $(Ba_zCa_{(1-z)})SiO_3$ （ただし、 $Z=0 \sim 1$ ）は、Ba、Ca、Siの酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物の粉末を混合し、その混合粉を、坩堝内で溶解させた後に急冷してガラス化し、その後、粉碎することにより得られる。または、 $(Ba_zCa_{(1-z)})SiO_3$ は、Ba、Ca、Siの酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物の粉末を仮焼した後に粉碎することでも得ることができる。

【0051】なお、この場合の仮焼は、通常500～1300℃、好ましくは1000～1200℃にて、2～10時間程度、空気中にて行う。次いで、ジェットミルあるいはボールミル等にて、仮焼物を所定粒径となるまで粉碎し、 $(Ba_zCa_{(1-z)})SiO_3$ の粉末を得ることができる。

【0052】これらの出発原料、副成分および $(Ba_zCa_{(1-z)})SiO_3$ は、混合された後、ジェットミルあるいはボールミル等にて所定粒径となるまで粉碎され、誘電体材料となる。

【0053】この誘電体材料から誘電体層用ペーストが調整される。誘電体層用ペーストを調整する際に用いられる結合剤、可塑剤、分散剤、溶剤等の添加剤は種々のものであってもよい。また、誘電体層用のペーストにはガラスフリットを添加してもよい。結合剤としては、例えばエチルセルロース、アビエチン酸レジン、ポリビニル・ブチラールなど、可塑剤としては、例えばアビエチン酸誘導体、ジエチル蔞酸、ポリエチレングリコール、ポリアルキレングリコール、フタル酸エステル、フタル酸ジブチルなど、分散剤としては、例えばグリセリン、オクタデシルアミン、トリクロロ酢酸、オレイン酸、オクタジェン、オレイン酸エチル、モノオレイン酸グリセリン、トリオレイン酸グリセリン、トリスチアリン酸グリセリン、メンセーデン油など、溶剤としては、例えばトルエン、テルピネオール、ブチルカルビトール、メチルエチルケトンなどが挙げられる。このペーストを焼成する際に、誘電体材料がペースト全体に対して占める割合は50～80重量%程度とし、その他、結合剤は2～5重量%、可塑剤は0.01～5重量%、分散剤は0.01～5重量%、溶剤は20～50重量%程度とする。そして、前記誘電体材料とこれら溶剤などを混合し、例えば3本ロール等で混練してペースト（スラリー）とする。

【0054】なお、誘電体層用ペーストを水系の塗料とする場合には、水溶性のバインダや分散剤などを水に溶解させた水系ビヒクルと、誘電体原料とを混練すればよ



い。水系ビヒクルに用いる水溶性バインダは特に限定されず、例えば、ポリビニルアルコール、セルロース、水溶性アクリル樹脂などを用いればよい。

【0055】内部電極層用ペーストは、各種導電性金属や合金からなる導電体材料、あるいは焼成後に上記した導電体材料となる各種酸化物、有機金属化合物、レジネート等と、有機ビヒクルとを混練して調製する。

【0056】内部電極用のペーストを製造する際に用いる導体材料としては、NiやNi合金さらにはこれらの混合物を用いる。このような導体材料は、球状、リン片状等、その形状に特に制限はなく、また、これらの形状のものが混合したものであってもよい。また、導体材料の平均粒子径は、通常、0.1~10 $\mu$ m、好ましくは0.1~1 $\mu$ m程度のものを用いればよい。

【0057】有機ビヒクルは、バインダーおよび溶剤を含有するものである。バインダーとしては、例えばエチルセルロース、アクリル樹脂、ブチラール樹脂等公知のものはいずれも使用可能である。バインダー含有量は1~5重量%程度とする。溶剤としては、例えばテルピネオール、ブチルカルビトール、ケロシン等公知のものはいずれも使用可能である。溶剤含有量は、ペースト全体に対して、20~55重量%程度とする。

【0058】このようにして得られた内部電極層用ペーストと誘電体層用ペーストとは、印刷法、転写法、グリーンシート法等により、それぞれ交互に積層される。印刷法を用いる場合、誘電体層用ペーストおよび内部電極層用ペーストを、PET等の基板上に積層印刷し、所定形状に切断した後、基板から剥離して積層体とする。また、シート法を用いる場合、誘電体層用ペーストを用いてグリーンシートを形成し、この上に内部電極層用ペーストを印刷した後、これらを積層して積層体とする。

【0059】次に、このようにして得られた積層体を、所定の積層体サイズに切断した後、脱バインダ処理および焼成を行う。そして、誘電体層2を再酸化させるため、熱処理を行う。

【0060】脱バインダ処理は、通常の条件で行えばよいが、内部電極層の導電体材料にNiやNi合金等の卑金属を用いる場合、特に下記の条件で行うことが好ましい。

昇温速度：5~300℃/時間、特に10~50℃/時間、

保持温度：200~400℃、特に250~350℃、

保持時間：0.5~20時間、特に1~10時間、

雰囲気：空气中。

【0061】焼成条件は、下記の条件が好ましい。

昇温速度：50~500℃/時間、特に200~300℃/時間、

保持温度：1000~1250℃、特に1180~1250℃、

保持時間：0.5~8時間、特に1~3時間、

冷却速度：50~500℃/時間、特に200~300℃/時間、

雰囲気ガス：加湿したN<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>との混合ガス等。

【0062】ただし、焼成時の空気雰囲気中の酸素分圧は、10<sup>-7</sup>atm以下、特に10<sup>-7</sup>~10<sup>-13</sup>atmにて行うことが好ましい。前記範囲を超えると、内部電極層が酸化する傾向にあり、また、酸素分圧があまり低すぎると、内部電極層の電極材料が異常焼結を起こし、途切れてしまう傾向にある。

【0063】焼成後の熱処理は、保持温度または最高温度を900~1100℃として行うことが好ましい。熱処理時の保持温度または最高温度が、前記範囲未満では誘電体材料の酸化が不十分なために寿命が短くなる傾向にあり、前記範囲をこえると内部電極のNiが酸化し、容量が低下するだけでなく、誘電体素地と反応してしまい、寿命も短くなる傾向にある。熱処理の際の酸素分圧は、10<sup>-8</sup>atm以上、より好ましくは10<sup>-4</sup>~10<sup>-7</sup>atmが好ましい。前記範囲未満では、誘電体層2の再酸化が困難であり、前記範囲をこえると内部電極層3が酸化する傾向にある。そして、そのほかの熱処理条件は下記の条件が好ましい。

【0064】保持時間：0~6時間、特に2~5時間、冷却速度：50~500℃/時間、特に100~300℃/時間、

雰囲気用ガス：加湿したN<sub>2</sub>ガス等。

【0065】なお、N<sub>2</sub>ガスや混合ガス等を加湿するには、例えばウェッター等を使用すればよい。この場合、水温は0~75℃程度が好ましい。また脱バインダ処理、焼成および熱処理は、それぞれを連続して行っても、独立に行ってもよい。これらを連続して行なう場合、脱バインダ処理後、冷却せずに雰囲気を変更し、続いて焼成の際の保持温度まで昇温して焼成を行ない、次いで冷却し、熱処理の保持温度に達したときに雰囲気を変更して熱処理を行なうことが好ましい。一方、これらを独立して行なう場合、焼成に際しては、脱バインダ処理時の保持温度までN<sub>2</sub>ガスあるいは加湿したN<sub>2</sub>ガス雰囲気下で昇温した後、雰囲気を変更してさらに昇温を続けることが好ましく、アニール時の保持温度まで冷却した後は、再びN<sub>2</sub>ガスあるいは加湿したN<sub>2</sub>ガス雰囲気に変更して冷却を続けることが好ましい。また、アニールに際しては、N<sub>2</sub>ガス雰囲気下で保持温度まで昇温した後、雰囲気を変更してもよく、アニールの全過程を加湿したN<sub>2</sub>ガス雰囲気としてもよい。

【0066】このようにして得られた焼結体には、例えばバレル研磨、サンドブラスト等にて端面研磨を施し、外部電極用ペーストを焼きつけて外部電極4を形成する。外部電極用ペーストの焼成条件は、例えば、加湿したN<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>との混合ガス中で600~800℃にて10分間~1時間程度とすることが好ましい。そして、必要に応じ、外部電極4上にめっき等を行うことに

よりパッド層を形成する。なお、外部電極用ペーストは、上記した内部電極層用ペーストと同様にして調製すればよい。

【0067】このようにして製造された本発明の積層セラミックコンデンサは、ハンダ付等によりプリント基板上などに実装され、各種電子機器等に使用される。

【0068】なお、本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々に改変することができる。たとえば、上述した実施形態では、本発明に係る電子部品として積層セラミックコンデンサを例示したが、本発明に係る電子部品としては、積層セラミックコンデンサに限定されず、上記組成の誘電体磁器組成物で構成してある誘電体層を有するものであれば何でも良い。

#### 【0069】

【実施例】以下、本発明を、さらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。

#### 【0070】実施例1

出発原料として、ゾルゲル合成により生成された {  $\{Ba_{0.91}Ca_{0.09}\}O\}_{0.990}(Ti_{0.80}Zr_{0.20})O_2$  で示される組成の誘電体酸化物を用いた。なお、この誘電体酸化物の平均粒径は  $0.4\mu m$ 、最大粒径は  $1.5\mu m$  であった。

【0071】出発原料とは別に、所定モル比の  $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$  および  $SiO_2$  を、ボールモルにて16時間湿式粉碎し、 $1000\sim 1200^\circ C$  で空気中で

仮焼きし、その仮焼物を、平均粒径が  $1\mu m$  以下にまで粉碎することにより、 $(Ba_zCa_{(1-z)})SiO_3$  の粉末を得た。 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$  および  $SiO_2$  のモル比を調整することにより、表1に示すように、組成比  $z$  の値が異なる種々の  $(Ba_zCa_{(1-z)})SiO_3$  の粉末を得た。

【0072】このようにして得られた  $(Ba_zCa_{(1-z)})SiO_3$  の粉末を、表1に示す添加量で各出発原料に添加すると共に、副成分となる  $MnCO_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $VO_2$  および  $WO_3$  を、表1に示すモル比で添加して混合し、ボールミルで16時間湿式粉碎し、表1に示す試料番号3～16のチタン酸バリウム系の誘電体材料を得た。また、 $(Ba_zCa_{(1-z)})SiO_3$  の粉末を何ら加えなかった以外は、前記と同様の方法で、表1に示す試料番号1および2のチタン酸バリウム系の誘電体材料を得た。さらに、 $(Ba_zCa_{(1-z)})SiO_3$  の粉末に変えて、 $SiO_2$  の粉末を添加した以外は、前記と同様の方法で、表1に示す試料番号17～19のチタン酸バリウム系の誘電体材料を得た。なお、表1において、誘電体磁器組成物の主成分の組成比を示す  $A/B$ 、 $x$ 、 $y$  と、副成分の含有量とは、誘電体材料を焼成して得られた誘電体層を、蛍光X線分析にて組成定量分析を行った結果から求めた。

#### 【0073】

#### 【表1】

試料No.	添加量 重量%	Ba <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> (1-x)SiO <sub>3</sub> x	添加後の組成分析結果						
			主成分 比 (モル)			副成分含有量 (モル)			
	Ba <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> (1-x)SiO <sub>3</sub>		A/B	x	Y	MnO	YO <sub>2</sub>	VO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>
1	0.1	-	1.014	0.07	0.20	0.377	0.24	0.59	0.039
2	0.1	-	1.014	0.07	0.20	0.377	0.24	0.59	0.039
3*	0.2	0	0.999	0.08	0.20	0.5	0.2	0.05	0.03
4*	0.2	1	0.999	0.08	0.20	0.5	0.2	0.05	0.03
5*	0.2	0.1	0.999	0.08	0.20	0.4	0.2	0.06	0.04
6*	0.2	0.4	0.999	0.08	0.20	0.4	0.3	0.06	0.04
7*	0.2	0.4	0.999	0.08	0.20	0.4	0.3	0.06	0.04
8	0.2	0.4	0.999	0.08	0.20	0.4	0.3	0.06	0.04
9*	0.2	0.4	0.9972	0.09	0.20	0.35	0.259	0.059	0.034
10*	0.2	0.6	0.9972	0.09	0.20	0.4	0.26	0.06	0.034
11*	0.2	1	0.9972	0.09	0.20	0.35	0.259	0.059	0.034
12*	0.6	0.5	0.9958	0.09	0.20	0.35	0.26	0.055	0.04
13*	0.5	0.5	0.998	0.08	0.21	0.351	0.259	0.06	0.035
14*	0.01	0.6	0.991	0.09	0.21	0.352	0.259	0.04	0.034
15*	0.5	0.6	0.997	0.08	0.21	0.351	0.258	0.05	0.035
16*	3	0.6	0.997	0.09	0.18	0.348	0.259	0.04	0.034
17	0.2	SiO <sub>2</sub>	0.9872	0.09	0.20	0.35	0.259	0.059	0.034
18	0.5	SiO <sub>2</sub>	0.9855	0.08	0.20	0.348	0.252	0.055	0.034
19	0	SiO <sub>2</sub>	0.997	0.09	0.20	0.348	0.252	0.055	0.034

【0074】これら試料番号1～19の誘電体材料の各々を用いて、下記に示される配合比にて、ジルコニア製ボールを用いてボールミル混合し、スラリー化して誘電体層用ペーストとした。すなわち、誘電体材料：100重量部、アクリル系樹脂：5.0重量部、フタル酸ベンジルブチル：2.5重量部、ミネラルスピリット：6.5重量部、アセトン：4.0重量部、トリクロロエタン：20.5重量部、塩化メチレン：41.5重量部の配合比である。

【0075】次に、下記に示される配合比にて、3本ロールにより混練し、スラリー化して内部電極用ペーストとした。すなわち、Ni：44.6重量部、テルピネオール：52重量部、エチルセルローズ：3重量部、ベンゾトリアゾール：0.4重量部である。これらのペーストを用い、以下のようにして、図1に示される積層型セラミックチップコンデンサ1を製造した。

【0076】まず、誘電体層用ペーストを用いてキャリアフィルム上に16μm厚のシートを、ドクターブレード法などで形成し、この上に内部電極用ペーストを用いて、内部電極を印刷した。この後、キャリアフィルムから上記のシートを剥離し、内部電極が印されたシートを複数枚積層し、加圧接着した。なお、誘電体層2の積層数は10層であった。次いで、積層体を所定サイズに切断した後、脱バインダ処理、焼成および熱処理を連続し

て下記の条件にて行った。

【0077】脱バインダ処理

昇温速度：20℃/時間、  
保持温度：250℃、  
保持時間：2時間、  
雰囲気用ガス：air。

【0078】焼成

昇温速度：200℃/時間、  
保持温度：各々、表2に示す温度、  
保持時間：2時間、  
冷却温度：300℃/時間、  
雰囲気用ガス：加湿したN<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>の混合ガス、  
酸素分圧：10<sup>-8</sup>atm。

【0079】熱処理

保持温度：1000℃、  
保持時間：3時間、  
冷却温度：300℃/時間、  
雰囲気用ガス：加湿したN<sub>2</sub>ガス、  
酸素分圧：10<sup>-7</sup>atm。

【0080】なお、それぞれの雰囲気用ガスの加湿には、ウェッターを用い、水温0～75℃にて行った。

【0081】得られた焼結体の端面をサンドブラストにて研磨した後、In-Ga合金を塗布して、試験用電極を形成した。このようにして製造した積層型コンデンサ

1のサイズは、3.2mm×1.6mm×0.6mmであり、誘電体層2の厚みは10μm、内部電極3の厚みは2μmであった。

【0082】この積層型コンデンサの特性を、基準温度25℃でデジタルLCRメータ（YHP製4274A）にて、周波数1KHz、測定電圧1.0V<sub>rms</sub>の信号を入力し、静電容量および誘電損失tanδを測定した。誘電体磁器の比誘電率ε<sub>r</sub>は、積層型コンデンサの誘電体磁器の試料寸法と静電容量を考慮して算出した。

【0083】なお、絶縁抵抗値は、積層型コンデンサに10Vの直流電圧を1分間印加して測定した。また、破壊電圧は、3V/Sで昇圧し、100mA以上の電流が流れた電圧を測定した。評価として、比誘電率ε<sub>r</sub>は、小型で高誘電率のコンデンサを作成するために重要な特性であり、6000以上、好ましくは8000以上を良好とした。誘電損失tanδは、誘電体層2の薄膜化を実現し、小型で高誘電率のコンデンサを作成するために重要な特性であり、15%以下、好ましくは10%以下を良好とした。絶縁抵抗値は1×10<sup>7</sup>Ω以上を良好とした。破壊電圧は、300V（20V/μm）以上、好ましくは450V（30V/μm）以上を良好とした。また、これらの特性値は、コンデンサの試料数n=10個を用いて測定した値の平均値から求めた。これらの結果を表2に示した。

【0084】

【表2】

試料No.	焼成温度 (℃)	比誘電率	誘電損失 (%)	破壊電圧 (V)	絶縁抵抗IR (Ω)
1	1250	7000	4	450	2E+10
2	1300	6000	4	450	2E+10
3*	1200	12000	6	470	2E+11
4*	1200	12000	8	230	2E+09
5*	1200	14000	6	530	2E+11
6*	1200	14000	6	521	2E+11
7*	1250	14000	15	150	2E+07
8	1300	半導体化			
9*	1200	11000	5.3	453	2E+11
10*	1200	11000	5.3	440	2E+11
11*	1220	6000	6	300	1E+09
12*	1220	8000	5.8	450	2E+11
13*	1240	12000	7	370	1.00E+10
14*	1240	6500	7	350	1.00E+08
15*	1240	7500	7	370	1.00E+09
16*	1220	8000	6	310	1.00E+07
17	1220	半導体化			
18	1200	半導体化			
19	1220	5000	6	253	1.00E+07

【0085】表1および表2において、本発明の実施例に相当する試料番号には、\*印を付けた。比較例に相当する試料番号1および2と、実施例に相当する試料番号3～16とを比較して分かるように、A/Bを1未満とすることで、低温で焼成することができると共に、得られる誘電体層の比誘電率、誘電損失、破壊電圧および絶縁抵抗が向上することが確認できた。

【0086】また、比較例に相当する試料番号17～19と、実施例に相当する試料番号3～16とを比較して分かるように、(Ba<sub>z</sub>Ca<sub>(1-z)</sub>)SiO<sub>3</sub>を添加した後に、焼成工程を行うことで、低温での焼成が可能となり、且つ半導体化を防止することができると確認できた。なお、試料番号8は、試料番号7と同じ組成であるが、焼成温度を高くし過ぎたために、組成物が半導体化してしまうことが確認できた。

【0087】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明に係る誘電体磁器組成物の製造方法によれば、誘電体磁器組成物を1250℃以下の低温で焼成することができると共に、得られる誘電体層の比誘電率、誘電損失、破壊電圧および絶縁抵抗が向上する。したがって、その誘電体磁器組成物を用いて製造される積層型セラミックコンデンサなどの電子部品の電気特性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの断面図である。

【符号の説明】

1…積層セラミックコンデンサ

10…コンデンサ素子本体

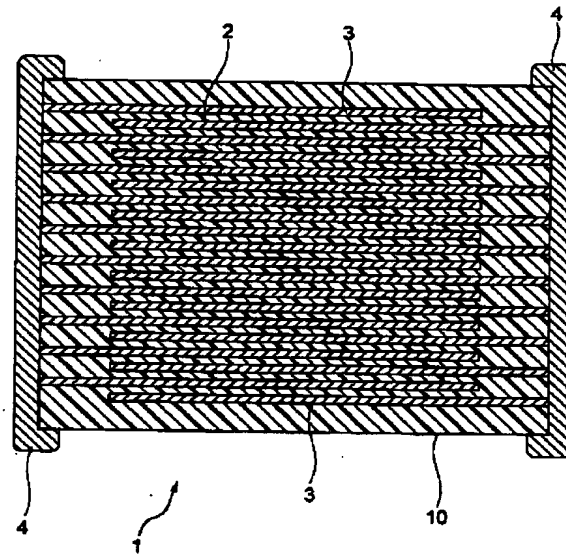
2…誘電体層

3…内部電極層

4…外部電極

【図 1】

図 1



フロントページの続き

(72)発明者 日比 貴子

東京都中央区日本橋 1 丁目 13 番 1 号 ティーディーケー株式会社内

Fターム(参考) 4G031 AA04 AA05 AA06 AA07 AA11

AA12 AA13 AA17 AA18 AA19

AA24 AA26 AA30 AA31 AA33

AA39 BA09 CA03 GA11

5E001 AB03 AC03 AC09 AD03 AE00

AE02 AE03 AE04 AF06 AH01

AH05 AH06 AH08 AH09 AJ01

AJ02

5G303 AA01 AB01 AB06 AB07 AB15

AB20 BA07 BA12 CA01 CB03

CB06 CB07 CB18 CB24 CB30

CB31 CB32 CB35 CB36 CB37

CB38 CB39 CB40 CB41 CB43

DA05 DA06